

**POLYMER COMPOSITION CROSSLINKABLE WITH ULTRAVIOLET****Publication number:** WO0116234**Publication date:** 2001-03-08**Inventor:** MINAMINO ETSUO (JP); MIMURA KAZUYOSHI (JP); OTANI MITSUHIRO (JP)**Applicant:** DAIKIN IND LTD (JP); MINAMINO ETSUO (JP); MIMURA KAZUYOSHI (JP); OTANI MITSUHIRO (JP)**Classification:****- International:** C08F259/08; C08J3/28; C08F259/00; C08J3/28; (IPC1-7): C08L101/04; C08J3/28; C09D201/04; F16J15/10**- European:** C08F259/08; C08J3/28**Application number:** WO2000JP05780 20000828**Priority number(s):** JP19990244653 19990831**Also published as:**

- EP1227134 (A1)
- US6974845 (B1)
- EP1227134 (B1)
- DE60031148T (T2)

**Cited documents:**

- JP8157538
- JP9255732
- WO9515995
- US5656697

**Report a data error here****Abstract of WO0116234**

A polymer composition crosslinkable with ultraviolet which comprises a polymer containing 0.001 to 10 wt.% iodine and/or bromine and, incorporated therein, a photoinitiator as a crosslinking agent and a polyfunctional unsaturated compound as a crosslinking aid. By using iodine and/or bromine as crosslinking sites, various polymers including fluoropolymers, which have conventionally been extremely difficult to crosslink with ultraviolet, can be crosslinked with ultraviolet and can be easily applied in situ at low temperatures.

Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19)日本国特許庁 (JP)

# 再公表特許 (A1)

(11)国際公開番号

WO 01/016234

発行日 平成15年3月25日 (2003.3.25)

(43)国際公開日 平成13年3月8日 (2001.3.8)

(51)Int.Cl.<sup>7</sup>  
C 08 L 101/04  
C 08 J 3/28  
C 09 D 201/04  
F 16 J 15/10

識別記号  
CEU

F I  
C 08 L 101/04  
C 08 J 3/28  
C 09 D 201/04  
F 16 J 15/10

CEU

X

審査請求 未請求 予備審査請求 有 (全25頁)

(21)出願番号 特願2001-520785( P2001-520785)  
(21)国際出願番号 PCT/JP00/05780  
(22)国際出願日 平成12年8月28日 (2000.8.28)  
(31)優先権主張番号 特願平11-244653  
(32)優先日 平成11年8月31日 (1999.8.31)  
(33)優先権主張国 日本 (JP)  
(81)指定国 EP(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE), JP, US

(71)出願人 ダイキン工業株式会社  
大阪府大阪市北区中崎西2丁目4番12号  
梅田センタービル  
(72)発明者 南野 悅男  
大阪市北区中崎西二丁目4番12号 梅田セ  
ンタービル ダイキン工業株式会社内  
(72)発明者 三村 和義  
三重県松阪市下村町344-6 グリーンコ  
一ボ川口2-D  
(72)発明者 大谷 充宏  
大阪府摂津市西一津屋1番1号 ダイキン  
工業株式会社淀川製作所内  
(74)代理人 弁理士 朝日奈 宗太 (外1名)

(54)【発明の名称】 紫外線架橋可能な重合体組成物

(57)【要約】

ヨウ素および/または臭素を0.001~10重量%含  
有する重合体に架橋剤として光開始剤および架橋助剤と  
して多官能不飽和化合物を含んでなる紫外線架橋可能な  
重合体組成物。架橋点としてヨウ素および/または臭素  
を採用することにより、従来紫外線架橋が極めて困難で  
あつた含フッ素重合体を初めとする各種重合体の紫外線  
架橋を可能とし、低温での現場施工を容易にする。

**【特許請求の範囲】**

【請求項 1】ヨウ素および／または臭素を0.001～10重量%含有する重合体に架橋剤として光開始剤および架橋助剤として多官能不飽和化合物を含んでなる紫外線架橋可能な重合体組成物。

【請求項 2】前記重合体が含フッ素重合体である請求の範囲第1項記載の重合体組成物。

【請求項 3】前記含フッ素重合体が含フッ素エラストマーである請求の範囲第2項記載の重合体組成物。

【請求項 4】請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の紫外線架橋可能な重合体組成物に紫外線を照射することによって得られる架橋体。

【請求項 5】請求の範囲第1項～第3項のいずれかに記載の紫外線架橋可能な重合体組成物に紫外線を照射することによって得られる磁気ディスク装置用ガスケット。

【請求項 6】請求の範囲第2項または第3項記載の紫外線架橋可能な重合体組成物からなる含フッ素重合体コーティング剤。

## 【発明の詳細な説明】

### 技術分野

本発明は紫外線の照射によって架橋可能なヨウ素および／または臭素含有重合体組成物に関する。

### 背景技術

含フッ素重合体、とくに含フッ素エラストマーの架橋方法としては、ポリアミン加硫、ポリオール加硫、有機過酸化物加硫が一般的であるが、いずれの方法でも架橋体を得るためにには高い温度が必要であり、適用可能な用途に制限がある。

とくにヨウ素や臭素を含有した含フッ素エラストマーの架橋方法では有機過酸化物による架橋が一般的であるが、高い温度が必要なうえに、通常の成形では酸素との境界近傍において架橋反応が進まず金型の汚れが発生するため、加工性に問題がある。

熱エネルギーを利用する以外の架橋方法としては放射線等による方法が特公平5-63482号公報などで示されているが、実施するために必要な設備は高額なものであり、簡便な方法ではないため、一部の特定分野で利用されているにすぎない。

たとえば含フッ素重合体の架橋では、テトラフルオロエチレンーエチレン共重合体（E T F E）やポリビニリデンフルオライド（P V d F）などにおいて電離性放射線等の照射が実用化されているが、電線分野で利用されているにすぎない。また、パーフルオロ重合体にいたっては、未だ架橋は困難なものとされている。

一方、高い温度を必要とせず室温で架橋が可能なことからウレタンゴムやシリコーンゴムなどが上市され、広く利用されている。しかし、ウレタンゴムでは耐熱性や耐水性に問題があり、シリコーンゴムでは耐薬品性や耐油性に問題がある。

このように、含フッ素重合体の優れた性質を維持したまま室温で硬化できる含フッ素重合体組成物はない。

本発明の目的は、紫外線で架橋可能なヨウ素および／または臭素を特定量含有する重合体、とくに含フッ素重合体の架橋性組成物を提供すること、およびかか

る組成物から得られる架橋体を提供することにある。

### 発明の開示

本発明は、ヨウ素および／または臭素を0.001～10重量%含有する重合体に架橋剤として光開始剤および架橋助剤として多官能不飽和化合物を含んでなる紫外線架橋可能な重合体組成物に関する。

この重合体としては、含フッ素重合体、とくに含フッ素エラストマーである場合にとくに優れた効果が奏される。

従来、紫外線架橋は通常アクリル基を紫外線照射により活性化させて架橋点としているが、本発明においては重合体に含有されているヨウ素または臭素が架橋点となっている。かかる架橋系は知られておらず、新規なものである。

### 発明を実施するための最良の形態

本発明において使用されるヨウ素および／または臭素を含有する重合体としては、樹脂でもエラストマーでもよい。

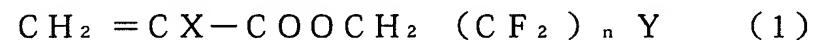
重合体にヨウ素または臭素を導入する方法としては種々の公知の方法が採用できる。たとえば、（1）ヨウ素および／または臭素を含有するモノマーを共重合する方法（以下、「導入法1」という。特開平8-53595号公報、特公平5-63482号公報、特開平4-288305号公報、特公昭53-4115号公報等）；（2）重合開始剤または連鎖移動剤としてヨウ素または臭素化合物を使用する方法（以下、「導入法2」という。特開昭63-23907号公報、特公平6-11773号公報、特公平1-16844号公報、特公昭63-41928号公報、特公平5-406号公報、特開昭62-36407号公報等）などがあげられるが、これらの方法に限定されるものではない。

まず、基本となる樹脂について説明する。樹脂としては非フッ素系樹脂でも含フッ素系樹脂でもよい。

非フッ素系樹脂としては、たとえばポリメチルメタクリレート、ポリエチルアクリレートなどのポリ（メタ）アクリル酸エステルの単独重合体または共重合体があげられる。使用されるモノマーの種類としては、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタアクリレート、エチルメタクリレートなどをあげることができる。共重合モノマーとしては、たとえばエチレン、プロピレン、塩化

ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリルのほか、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、スチレンなどのビニルモノマーをあげることができる。

含フッ素系樹脂としては、一般式(1)：



(式中、XはH、FまたはCH<sub>3</sub>、nは1～8の整数、YはHまたはF)で表わされる含フッ素(メタ)アクリル酸エステルの単独重合体、または共重合体があげられる。共重合モノマーとしては、前記の(メタ)アクリル酸エステルおよび／または前記のビニルモノマーがあげられる。

また、ポリテトラフルオロエチレン、ポリビニリデンフルオライド、エチレン-テトラフルオロエチレン共重合体、エチレン-クロロトリフルオロエチレン共重合体、テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン共重合体、テトラフルオロエチレン-パフルオロ(アルキルビニルエーテル)共重合体などをあげることができる。

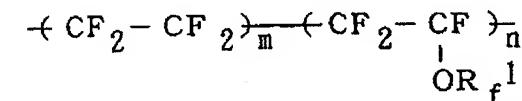
本発明において使用されるエラストマーとしては非フッ素系のエラストマーでもよいが、とくに従来紫外線架橋ができなかった含フッ素エラストマーが好ましくあげられる。含フッ素エラストマーとしては、たとえばビニリデンフルオライド-ヘキサフルオロプロピレン系、ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-ヘキサフルオロプロピレン系、ビニリデンフルオライド-クロロトリフルオロエチレン系などのビニリデンフルオライド系の共重合体；テトラフルオロエチレン-プロピレン系、エチレン-ヘキサフルオロプロピレン系の共重合体；ビニリデンフルオライド-テトラフルオロエチレン-パフルオロ(アルキルビニルエーテル)、テトラフルオロエチレン-パフルオロ(アルキルビニルエーテル)などのフルオロ(アルキルビニルエーテル)(複数個のエーテル結合を含むものも包含する)オレフィン系の共重合体；アルキルビニルエーテル-クロロトリフルオロエチレン系共重合体などがあげられる。

また、これらと共に重合しうる他の単量体成分を共重合させてもよい。具体的には塩化ビニル、塩化ビニリデン、アクリロニトリルのほか、酢酸ビニルなどのビニルエステル類、エチルビニルエーテルなどのビニルエーテル類、スチレンなど

をあげることができる。

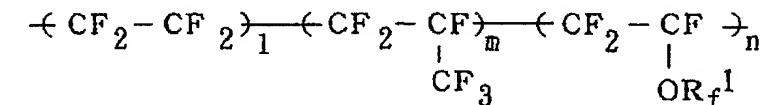
本発明における含フッ素エラストマーとしては、前記の含フッ素エラストマーのほか、エラストマー鎖として以下の式(2)または(3)で示されるパーフルオロエラストマー鎖、(4)～(7)で示される非パーフルオロエラストマー鎖を有しているものであってもよい。

式(2) :



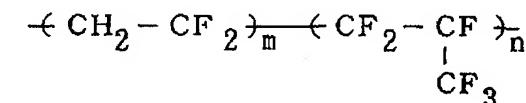
(式中、mは95～50、nは5～50、R<sub>f</sub><sup>1</sup>は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基)で示される2元共重合体エラストマー鎖、

式(3) :



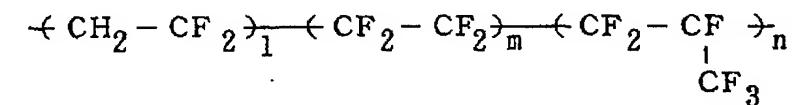
(式中、1は95～35、mは0～30、nは5～35、R<sub>f</sub><sup>1</sup>は炭素数1～8のパーフルオロアルキル基)で示される3元共重合体エラストマー鎖、

式(4) :



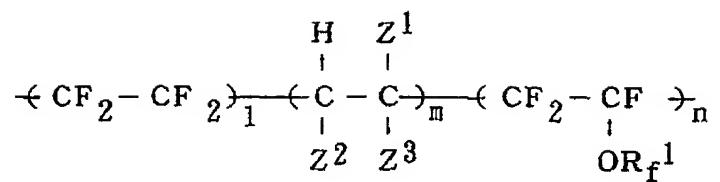
(式中、mは85～60、nは15～40)で示される2元共重合体エラストマー鎖、

式(5) :



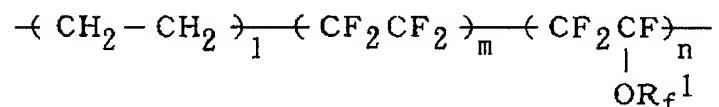
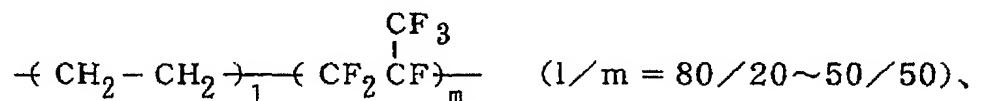
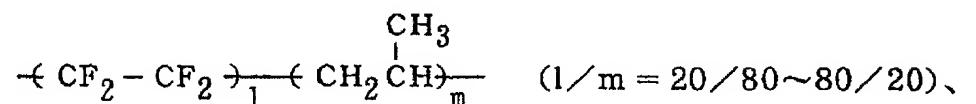
(式中、1は85～20、mは0～40、nは15～40)で示される3元共重合体エラストマー鎖、

式(6) :



(式中、1は95~45、mは0~10、nは5~45、 $\text{Z}^1$ 、 $\text{Z}^2$ および $\text{Z}^3$ はそれぞれ独立してフッ素原子または水素原子、 $\text{R}_f^1$ は炭素数1~8のパーフルオロアルキル基)で示される3元共重合体エラストマー鎖、

式(7)：



(1は1~80、mは0~80、nは10~50、 $\text{R}_f^1$ は前記と同じ)で示される非パーフルオロエラストマー鎖。

さらに、これらのエラストマーをエラストマーセグメントとし、フッ素樹脂をハードセグメントとしてブロック共重合した多元含フッ素セグメント化重合体であってもよい。

つぎにヨウ素および/または臭素を導入するためのモノマーについて説明する。

前記導入法1で使用し得るヨウ素および/または臭素含有モノマーとしては、前記特開平8-53595号公報に記載されているモノマーがあげられる。具体的には、たとえば $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \text{OCOCF}_2 \text{CH}_2 \text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CH}_2 \text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_4 \text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{CH}_2 \text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 (\text{CF}_2)_4 \text{I}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCH}_2 \text{OCH}_2 \text{CH}_2 \text{Br}$ 、 $\text{CH}_2 = \text{CHCOOCH}_2 \text{C}$

$H_2(CF_2)_4Br$ 、 $CH_2=CHCOOCH_2CH_2Br$ 、 $CH_2=CHC(H_2OCH_2CH_2)(CF_2)_4Br$ 、 $CH_2=CHCH_2OCH_2CH_2Br$ などがあげられ、これらのヨウ素および／または臭素含有モノマーは共重合性の点から非フッ素系重合体に用いることが好ましい。

また、前記特公平5-63482号公報、特開平4-288305号公報、特公昭53-4115号公報等に記載されているモノマーもあげることができる。具体的には、たとえば $CF_2=CFOCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFOC(F_3)CFOCF_2CF_2CH_2I$ 、 $CF_2=CFI$ 、 $CF_2=CHBr$ 、 $CH_2=CHCF_2CF_2Br$ 、 $CF_2=CFOCF(CF_3)CF_2OCF_2Br$ などがあげられ、これらのヨウ素および／または臭素含有モノマーは共重合性の点からフッ素系重合体に用いることが好ましい。

この方法に採用し得る重合法としては、既知の方法でよく、乳化重合、懸濁重合、溶液重合などがあげられる。

共重合割合は得られる重合体中にヨウ素および／または臭素が0.001～1.0重量%、好ましくは0.05～7重量%含有される量である。

導入法2は、重合開始剤または連鎖移動剤としてヨウ素および／または臭素あるいはこれらを含有する化合物を使用することにより、重合体の末端にヨウ素および／または臭素を導入する方法である。

かかる重合開始剤としては、たとえば前記特開昭63-23907号公報に記載されている重合開始剤があげられる。具体的には、たとえば、 $(ICF_2COO)_2$ などがあげられる。

かかる連鎖移動剤としては、前記特公平6-11773号公報、特公平1-16844号公報、特公昭63-41928号公報、特公平5-406公報、特開昭62-36407号公報等に記載されている連鎖移動剤があげられる。具体的にはたとえば、 $I(CF_2)_4I$ 、 $CH_2I_2$ 、 $(ICF_2CF_2)_2C_6F_4$ 、 $CF_2Br_2$ 、 $BrCH_2CH_2I$ などがあげられ、これらのヨウ素および／または臭素含有モノマーは連鎖移動反応性の点からフッ素系重合体に用いることが好ましい。

とくに架橋反応のしやすさの点からは、ヨウ素を含有するものである方が好ま

しい。

これらの方法に採用し得る重合法としては、既知の方法でよく、乳化重合、懸濁重合、溶液重合などがあげられる。

これらの重合体はヨウ素または臭素（両方を含有しているときはその合計）を0.001～1.0重量%含有していなければならない。0.001重量%より少ないと充分に架橋ができず、また1.0重量%を超える場合は耐熱性等の点でポリマーの性質が劣ってくる。好ましい含有量は0.05～7重量%である。

また、導入するヨウ素または臭素のうち、架橋に際しての反応性が高い点からヨウ素を主として含有する重合体の方が好ましい。

本発明においてヨウ素および／または臭素含有重合体は単独で使用してもよいし、2種以上混合して使用してもよい。また他の非ヨウ素（臭素）含有重合体とブレンドして使用してもよい。ブレンドしてもよい他の非ヨウ素（臭素）含有重合体としては、たとえばエポキシアクリレート、ウレタンアクリレート、ポリエステルアクリレート、ポリエーテルアクリレートなどの紫外線架橋性の重合体などがあげられる。

本発明の紫外線架橋可能な重合体組成物は、かかるヨウ素および／または臭素含有重合体と光開始剤および多官能不飽和化合物からなる。

本発明において使用される光開始剤は架橋剤として働くものであり、従来より紫外線架橋において公知の光開始剤が使用できる。具体的には、アセトフェノン系ではクロロアセトフェノン、ジエトキシアセトフェノン、 $\alpha$ -アミノアセトフェノンのほか、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-(4-イソプロピルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンなどのヒドロキシアセトフェノン類などのアセトフェノン系開始剤；ベンゾイン、ベンゾインエーテル、ベンジルジメチルケタールなどのベンゾイン系開始剤；ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ヒドロキシベンゾフェノン、4-フェニルベンゾフェノン、アクリル化ベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系開始剤；チオキサンソン、2-メチルチオキサンソン、2,4-ジメチルチオキサンソンなどのチオキサンソン系開始剤；そのほか $\alpha$ -アシロキシムエステル、アシルホスフィンオキサイド、

ベンジル、カンファーキノン、2-エチルアンスラキノン、ミヒラーケトンなどをあげることができる。

使用量は通常、前記ヨウ素および／または臭素含有重合体100重量部（以下、「部」という）に対して0.05～10部程度であり、好ましくは1～5部である。

また、ベンゾフェノン系やチオキサンソン系では光開始助剤として水素供与体を加えてもよい。水素供与体としては、たとえば脂肪族アミン系のトリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノールアミンなど；芳香族アミン系の4, 4'-ジエチルアミノフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸(n-ブトキシ)エチルなどがあげられる。

使用量は通常、前記重合体100部に対して0.05～10部程度であり、好ましくは0.5～5部である。

本発明において使用される多官能不飽和化合物は架橋助剤として働く。多官能不飽和化合物としては、紫外線の照射によって発生するヨウ素および／または臭素に起因する重合体ラジカルと光開始剤に起因するラジカルの両方に対して反応活性を有するものであれば有効であり、とくに種類は限定されない。

好ましい具体例としては、たとえば各種のジアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート(TMPTA)、トリメチロールプロパントリメタクリレート、トリアリルイソシアヌレート(TAIC)、トリアリルシアヌレート、トリアリルトリメリテート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヘキサアクリレート、N, N'-m-フェニレンビスマレイミド、ジプロパルギルテレフタレート、ジアリルフタレート、テトラアリルテレフタールアミド、トリアリルホスフェートなどがあげられる。このうち、官能基数が3個以上のものが、重合体の架橋しやすさの点でとくに好ましい。

使用量は前記重合体100部に対して0.05～10部程度であり、好ましくは0.5～5部である。

また、さらに必要に応じて充填剤、加工助剤、酸化防止剤、老化防止剤、オゾ

ン劣化防止剤、紫外線吸収剤等を配合してもよい。

充填剤としては酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化チタン、酸化珪素、酸化アルミニウムなどの金属酸化物、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、水酸化カルシウムなどの金属水酸化物、炭酸マグネシウム、炭酸アルミニウム、炭酸カルシウム、炭酸バリウムなどの炭酸塩、珪酸マグネシウム、珪酸カルシウム、珪酸ナトリウム、珪酸アルミニウムなどの珪酸塩、硫酸アルミニウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウムなどの硫酸塩、合成ハイドロタルサイト、二硫化モリブデン、硫化鉄、硫化銅などの金属硫化物、珪藻土、アスベスト、リトボン（硫化亜鉛／硫酸バリウム）、グラファイト、カーボンブラック、フッ化カーボン、フッ化カルシウム、コークス、フッ素樹脂などがあげられる。

加工助剤としてはステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ラウリン酸などの高級脂肪酸、ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸亜鉛などの高級脂肪酸塩、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミドなどの高級脂肪酸アミド、オレイン酸エチルなどの高級脂肪酸エステル、ステアリルアミン、オレイルアミンなどの高級脂肪族アミン、カルナバワックス、セレンワックスなどの石油系ワックス、エチレングリコール、グリセリン、ジエチレングリコールなどのポリグリコール、ワセリン、パラフィンなどの脂肪族炭化水素、シリコーン系オイル、シリコーン系ポリマー、低分子量ポリエチレン、フタル酸エステル類、リン酸エステル類、ロジン、（ハロゲン化）ジアルキルアミン、（ハロゲン化）ジアルキルスルファン、界面活性剤などがあげられる。

酸化防止剤、老化防止剤、オゾン劣化防止剤としては2, 5-ジ-*t*-アミルハイドロキノリンなどのフェノール系、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどのアミン-ケトン系、4, 4'-ビス(α, α-ジメチルベンジル)ジフェニルアミンなどの芳香族第2級アミン系などの化合物をあげることができる。

紫外線吸収剤としては2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノンなどのベンゾフェノン系、ビス(2, 2, 6, 6-テトラメチル-4-ピペリジル)セバケートなどのアミン系、2-(2'-ヒドロキシ-5'-メチルフェニル)ベンゾトリアゾールなどのベンゾトリアゾール系などの化合物をあげることができる。添加量

は添加剤の種類によって異なるが、紫外線による架橋反応が阻害されない量とすべきである。

本発明の組成物は、公知の一般的な方法で混合することにより調製できる。重合体が樹脂の場合は融点以上でインターナルミキサーやセグメント押出し機、2軸押出機などで混合すればよい。また、エラストマーの場合は分子量が高いときはオープンロールやニーダーミキサーなどのインターナルミキサーで混練すればよいし、分子量が低いときはプラネタリーミキサーや卓上のミキサーなどで混合すればよい。調製は室内であればとくに大きな問題はないが、好ましくは、光開始剤を活性化する光エネルギーが照射されない条件下で行なうことが望ましい。また、これらの混合に際し、良溶媒を利用して溶液混合してもよい。

本発明で使用される紫外線は、波長が420 nm～150 nmのものが好適であるが、前記光開始剤の最大吸収波長を含んだ波長領域のものであれば使用できる。

本発明の組成物は電子線や放射線でも架橋可能であり、これら電子線、放射線を用いて架橋を行なってもよいし、また、必要に応じて、電子線、放射線などを紫外線と併用してもよい。また、照射時間については、紫外線強度、光開始剤等の配合によって異なるが、約 $165 \text{ mW/cm}^2$ 程度であれば、照射時間は10秒間ないし5分間程度でよい。また、温度は室温で実施することができる。

本発明の組成物は紫外線架橋することにより、架橋体となる。この架橋体は従来公知の種々の用途に使用できる。とくに重合体として含フッ素重合体を使用するときには、その優れた耐熱性、耐油性、耐アミン性、耐薬品性などを利用して、自動車産業、航空機産業、半導体産業における各種部品に使用できる。さらに含フッ素エラストマーを使用するときには、耐熱性、耐油性、耐アミン性を活かして、オイルシール用の部品、たとえば自動車のエンジンオイル用のホースやオイルシールなど、また、低アウトガス性を活かして磁気ディスク装置用ガスケット、半導体製造装置やラインなどのシール材などに好適である。

また、本発明の組成物はコーティング剤としても利用できる。具体的には、水または有機溶剤などの溶媒に本発明の組成物を溶解または分散することにより、紫外線（さらに要すれば電子線）で架橋できるコーティング剤となる。

本発明の架橋体を好ましく適用できる成形品をつぎに列挙するが、これらに限定されるものではない。

一般的適用成形品：

自動車、船舶、航空機などの輸送機関における耐アミン、耐油、耐薬品、耐スチームあるいは耐候用のパッキング、Oーリング、ホース、その他のシール材、ダイヤフラム、バルブに、また化学プラントにおける同様のパッキング、Oーリング、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ホース、ロール、チューブに、食品プラント機器および食品機器（家庭用品を含む）における同様のパッキング、Oーリング、ホース、シール材、ベルト、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブに、原子力プラント機器における同様のパッキング、Oーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、チューブに、一般工業部品における同様のパッキング、Oーリング、ホース、シール材、ダイヤフラム、バルブ、ロール、チューブ、マンドレル、電線、フレキシブルジョイント、ベルト、ゴム板、ウェザーストリップ、PPC複写機のロール、ロールブレード、ベルトなどへの用途に好適である。

さらに具体的には、以下のような用途を示すことができる。

(イ) 自動車関連

① シール用途：

- ・クランクシャフトシール、
- ・ギアボックスシール、
- ・パワーピストンパッキン、
- ・シリンダーライナーのシール、
- ・バルブシステムのシール、
- ・自動変速機のフロントポンプシール、
- ・リアーアクスルピニオンシール、
- ・ユニバーサルジョイントのガスケット、
- ・スピードメーターのピニオンシール、
- ・フートブレーキのピストンカップ、
- ・トルク伝達のOーリング、オイルシール、

- ・排ガス再燃焼装置のシール、

- ・ペアリングシール

ホース用途：

②

- ・E G Rチューブ、
- ・ツインキャブチューブ

ダイヤフラム用途：

③

- ・キャブレターのセンサー用ダイヤフラム

その他の用途：

④

- ・防振ゴム（エンジンマウント、排気部など）、
- ・再燃焼装置用ホース

#### (ロ) 化学工業関連

シール用途：

①

- ・化学薬品用ポンプ、流動計、配管のシール、
- ・熱交換器のシール、
- ・硫酸製造装置のガラス冷却器パッキング、
- ・農薬散布機、農薬移送ポンプのシール、
- ・ガス配管のシール、
- ・メッキ液用シール、
- ・高温真空乾燥機のパッキン、
- ・製紙用ベルトのコロシール、
- ・燃料電池のシール、
- ・風洞のジョイントシール

ロール用：

②

- ・耐トリクレン用ロール（繊維染色用）

その他の用途：

③

- ・耐酸ホース（濃硫酸用）、
- ・ガスクロマトグラフィー、p Hメーターのチューブ結合部のパッキン、
- ・塩素ガス移送ホース、
- ・ベンゼン、トルエン貯槽の雨水ドレンホース、

- ・分析機器、理化学機器のシール、チューブ、ダイヤフラム、弁部品

(ハ) 一般機器、機械関連

シール用途：

①

- ・油圧、潤滑機械のシール、
- ・ベアリングシール、
- ・乾式複写機のシール、
- ・ドライクリーニング機器の窓、その他のシール、
- ・六フッ化ウランの濃縮装置のシール、
- ・サイクロトロンのシール（真空）バルブなど、
- ・自動包装機のシール

② その他の用途：

②

- ・印刷設備の印刷ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、
- ・塗布、塗装設備の塗布ロール、スクレーパー、チューブ、弁部品、
- ・プリンターのインキチューブ、ロール、ベルト、
- ・乾式複写機のベルト、ロール、
- ・空気中の亜硫酸ガス、塩素ガス分析用ポンプのダイヤフラム（公害測定器）、
- ・印刷機のロール、ベルト、
- ・酸洗い用絞りロール

(二) 航空機関連

- ・ジェットエンジンバルブシステムシール、
- ・燃料供給用ホース、ガスケットおよびOーリング、
- ・ローテーティングシャフトシール、
- ・油圧機器のガスケット、
- ・防火壁シール

(ホ) 船舶関連

- ・スクリューのプロペラシャフト船尾シール、
- ・ディーゼルエンジンの吸排氣用バルブシステムシール、
- ・バタフライバルブのバルブシール、
- ・バタフライ弁の軸シール

(ヘ) 食品、医薬関連

- ・プレート式熱交換器のシール、
- ・自動販売機の電磁弁シール、
- ・薬栓

(ト) 電機関連

- ・新幹線の絶縁油キャップ、
- ・液封型トランスのベンチングシール、
- ・油井ケーブルのジャケット

さらに、本発明の成形体は、半導体、液晶パネル、プラズマディスプレイパネル、プラズマアドレス液晶パネル、フィールドエミッショニスディスプレイパネル、太陽電池基板などの製造装置の、たとえばCVD装置、エッチング装置、酸化拡散装置、スペッタリング装置、アッシング装置、イオン注入装置、排気装置などの耐プラズマ性の要求される部位のOーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイヤフラム、ロール、ライニング、コーティング；また、ウェットエッチャー、洗浄装置、薬液配管、ガス配管などの耐薬品性が要求される部位のOーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイヤフラム、ロール；さらにこれらの装置のノンダスト化、メタルフリーの要求される部位のOーリング、シール材、ホース、チューブ、ダイヤフラム、ロールとしても用いることができる。

その他の耐薬品性の要求される部位の具体例としては、半導体、液晶バルブ、プラズマディスプレイパネルなどの製造装置における、レジスト現像液、剥離液、ウエハー洗浄液用のOーリング、シール材、ホース、チューブ、ポンプのダイヤフラム、ウエハー搬送用のロールなどがあげられる。

また、とくに重合体が低分子量体である場合は現場施工も可能であり、ホットメルトガンやディスペンサーなどの押出ガンを用いて容易に成形することができる。この場合、重合体が含フッ素エラストマーであれば、数平均分子量は1000～50000の範囲であることが好ましい。数平均分子量が1000未満の場合架橋が困難となり、50000を超えると押出しが困難になってしまう。

現場施工が可能な例として、自動車エンジン用メタルガスケットのコーティング剤、エンジンのオイルパンのガスケット、複写機・プリンター用のロール、建

築用シーリング剤、磁気記録装置用のガスケット、クリーンルーム用フィルタユニットのシーリング剤、プリント基盤のコーティング剤、電気・電子部品の固定剤、電気機器リード線端子の絶縁防湿処理、電気炉などのオーブンのシール、シーズヒーターの末端処理、電子レンジの窓枠シール、C R T ウェッジおよびネックの接着、自動車電装部品の接着、厨房、浴室、洗面所などの目地シールなどがあげられる。

つぎに実施例をあげて本発明を具体的に説明するが、本発明はかかる実施例のみに限定されるものではない。

#### 製造例 1

温度計、攪拌機、窒素導入管、減圧装置を備えた3リットル内容量のオートクレーブに純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム2gを入れ、内部空間をビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン／テトラフルオロエチレン（以下、V d F／H F P／T F Eと略す。18／71／11モル比）混合ガスで充分置換後、 $16\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ 、80°Cに加圧昇温し、攪拌下に過硫酸アンモニウム0.3%水溶液を10ml圧入した。重合反応による圧力降下が起こるので、 $15\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ まで低下した時点で連鎖移動剤であるI( $\text{CF}_2\right)_4\text{I}$ (1.3g)を圧入し、圧力がさらに $14\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ まで低下した時点でV d F／H F P／T F E(50／20／30モル比)混合ガスで $16\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ に再加圧し、以後この方法で $14\sim16\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ の圧力範囲で重合を継続した。

重合反応の開始から圧力降下の合計が $5\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ になった時点で、 $\text{CF}_2=\text{CFOCF}_2\text{ CF}_2\text{ CH}_2\text{ I}$  1.8gを注入した。同じく、 $14\sim16\text{ kg/cm}^2\text{ G}$ の圧力範囲で重合を継続し、混合ガスボンベ重量の減少が400gのところで圧力を開放し、重合反応を終了した。得られたディスパージョンは凍結凝析ののち、乾燥して重合体（以下、「重合体A」という）を得た。

得られた重合体はN M R分析の結果、V d F／H F P／T F E = 50／20／30モル%の組成で、G P C測定の結果、数平均分子量は140000（ポリスチレン換算）であった。ヨウ素含有量は元素分析の結果、0.55重量%であった。

### 製造例 2

温度計、攪拌機、窒素導入管、減圧装置を備えた3リットル内容量のオートクレーブに純水1500ml、パーフルオロオクタン酸アンモニウム1.5gを入れ、内部空間をビニリデンフルオライド／ヘキサフルオロプロピレン（以下、VdF/HFPと略す）（45/55モル比）混合ガスで充分置換後、14kg/cm<sup>2</sup>G、80°Cに加圧昇温し、重合開始剤としてI (CF<sub>2</sub>CF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>Iを4.5g（25°C）を注入して、攪拌下に過硫酸アンモニウム3%水溶液を10ml圧入した。重合反応による圧力降下が起こるので、13kg/cm<sup>2</sup>Gまで低下したときVdF/HFP（78/22モル比）混合ガスで15kg/cm<sup>2</sup>Gに再加圧し、以後この方法で13~15kg/cm<sup>2</sup>Gの圧力範囲で重合を継続した。混合ガスボンベ重量の減少が400gのところで圧力を開放し、重合反応を終了した。得られたディスパージョンは凍結凝析のち、乾燥して重合体（以下、「重合体B」という）を得た。

得られた重合体はNMR分析の結果、VdF/HFP=78/22モル%の組成で、GPC測定の結果、数平均分子量は41000（ポリスチレン換算）であった。ヨウ素含有量は元素分析の結果、0.6重量%であった。

### 製造例 3

温度計、攪拌機、窒素導入管、減圧装置を備えた1リットル内容量のセパラブルフラスコに純水400g、重炭酸ナトリウム0.2g、ドデシル硫酸ナトリウム1g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1g、単量体混合物（エチルアクリレート/2-ヨードエチルアクリレート=99/1重量%）100gを仕込み、充分窒素置換したのち、ハイドロサルファイトナトリウム0.01g、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.002gおよびt-ブチルハイドロパーオキサイド0.005gを加え35°Cで重合反応を開始させた。重合添加率が99%以上になるよう6時間反応したのち、反応物を塩析、水洗、乾燥して重合体（以下、「重合体C」という）を得た。

得られた重合体のヨウ素含有量は、元素分析の結果、0.43重量%であった。

### 製造例 4

温度計、攪拌機、窒素導入管、減圧装置を備えた1リットル内容量のセパラブルフラスコに純水400g、重炭酸ナトリウム0.2g、ドデシル硫酸ナトリウム1g、ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル1g、単量体混合物（エチルアクリレート=100重量%）100gを仕込み、充分窒素置換したのち、ハイドロサルファイトナトリウム0.01g、ナトリウムホルムアルデヒドスルホキシレート0.002gおよびt-ブチルハイドロパーオキサイド0.005gを加え35°Cで重合反応を開始させた。重合添加率が99%以上になるよう6時間反応したのち、反応物を塩析、水洗、乾燥して重合体（以下、「重合体D」という）を得た。

#### 実施例1

製造例1で得られた重合体A100部に光開始剤として1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトンを1.4部および多官能不飽和化合物（架橋助剤）としてトリメチロールプロパントリアクリレート（TMP TA）を4.7部混合し、インターナルミキサーで混練して均一に分散させたのち、この組成物を所定の温度でプレスし予備成形して、厚さ約0.5mmのシートを作製した。

このシートをコンベア式紫外線照射装置中を通すことによって紫外線を照射し、架橋物を得た。照射条件は、紫外線の強度約 $165\text{ mW}/\text{cm}^2$ 、照射時間は約30秒間、周囲温度は室温（約25°C）であった。

この架橋物について、アセトンへの溶解性（室温でアセトンに3時間、攪拌しながら浸漬して溶解性を目視で観察する）およびJIS K-6301に準じた常態物性を測定した。結果を表1に示す。

#### 実施例2～5

表1に示す成分を実施例1と同様にして混合し、予備成形して約0.5mm厚のシートを作製した。このシートに実施例1と同じ照射条件で紫外線を照射し、架橋物を得、そのアセトンへの溶解性および常態物性を調べた。結果を表1に示す。

表 1

	実施例				
	1	2	3	4	5
重合体組成物(重量部)					
重合体					
重合体A	100	100	100	100	100
重合体B					
重合体C					
光開始剤					
1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン	1.4	4.2	2.7		4.2
2,2-ジ'メトキシ-2-フェニルアセトン					
ヘンゾフェノン				1.9	
光開始助剤				0.63	
トリエタノールアミン					
多官能不飽和化合物					
TMPTA	4.7		4.7	4.7	4.7
TAIC		4			
架橋物の物性					
アセトン溶解性	不溶	不溶	不溶	不溶	不溶
常態物性					
100%引張応力(MPa)	3	1	1	1	1
破壊強度(MPa)	6	4	5	3.5	4.5
破断時伸び(%)	700	540	520	600	550
硬さ(JIS A)	56	55	55	55	54

## 実施例 6～8

表2に示す成分を実施例1と同様にして混合し、予備成形して約0.5mm厚のシートを作製した。ヨウ素含有重合体として、実施例6および7では製造例2で製造した重合体Bを使用し、実施例8では製造例3で製造した重合体Cを使用した。

このシートに実施例1と同じ照射条件で紫外線を照射し、架橋物を得、そのアセトンへの溶解性および常態物性を調べた。結果を表2に示す。

表 2

	実施例		
	6	7	8
重合体組成物(重量部)			
重合体			
重合体A			
重合体B	100	100	100
重合体C			
光開始剤			
1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン	4.2	4.2	2.1
2,2-ジメトキシ-2-フェニルアセトン			
ベンゾフェノン			
光開始助剤			
トリエタノールアミン			
多官能不飽和化合物			
TMPTA			
TAIC	4	8	4
架橋物の物性			
アセトン溶解性	不溶	不溶	不溶
常態物性			
100%引張応力(MPa)	0.3	0.5	2
破壊強度(MPa)	2	5	4
破断時伸び(%)	900	370	450
硬さ(JIS A)	36	50	58

## 比較例 1 ~ 5

表3に示す成分を実施例1と同様にして混合し、予備成形して約0.5mm厚のシートを作製した。重合体として、比較例1および2ではヨウ素を含まないVDF/HFP/TFE3元共重合体の含フッ素エラストマー（ダイキン工業（株）製のダイエルG501）を使用し、比較例3では製造例1で製造した重合体Aを使用し（ただし光開始剤は使用せず）、比較例4では重合体Aを使用し（ただし、多官能不飽和化合物は使用せず）、比較例5では製造例4で製造したヨウ素および臭素を含有しない重合体Dを使用した。

このシートに実施例1と同じ照射条件で紫外線を照射し、架橋物を得、そのアセトンへの溶解性および常態物性を調べた。結果を表3に示す。

表 3

	比較例				
	1	2	3	4	5
重合体組成物(重量部)					
重合体					
G501	100	100	100	100	100
重合体A					
重合体D					100
光開始剤					
1-ヒドロキシクロヘキシルフェニルケトン	2.1	2.1		2.1	2.1
2,2-シ'メトキシ-2-フェニルアセトン					
ベンゾフェノン					
光開始助剤					
トリエタノールアミン					
多官能不飽和化合物					
TMPTA	4.7				
TAIC		4	4		4
架橋物の物性					
アセトン溶解性	溶解	溶解	溶解	溶解	溶解
常態物性					
100%引張応力(MPa)	塑性変形	塑性変形	塑性変形	塑性変形	塑性変形
破壊強度(MPa)	塑性変形	塑性変形	塑性変形	塑性変形	塑性変形
破断時伸び(%)	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可
硬さ(JIS A)	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可	測定不可

産業上の利用可能性

本発明によれば、架橋点としてヨウ素および／または臭素を採用することにより、従来紫外線架橋が極めて困難であった含フッ素重合体を初めとする各種重合体の紫外線架橋を可能とし、低温での現場施工を容易にすることができます。

## 【国際調査報告】

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP00/05780										
<b>A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))</b> Int. C1' C08L101/04, C08J3/28, C09D201/04, F16J15/10												
<b>B. 調査を行った分野</b> 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC)) Int. C1' C08L1/00-101/16, C08J3/24-3/28, C09D1/00-201/10, F16J15/10												
最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの												
国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語) WPI/L												
<b>C. 関連すると認められる文献</b> <table border="1" style="width: 100%; border-collapse: collapse;"> <thead> <tr> <th style="text-align: left; padding: 2px;">引用文献の カテゴリー*</th> <th style="text-align: left; padding: 2px;">引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示</th> <th style="text-align: center; padding: 2px;">関連する 請求の範囲の番号</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">JP, 8-157538, A (ダイキン工業株式会社) 18. 6 月. 1996 (18. 06. 96), 特許請求の範囲、第[0012]段落 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-6</td> </tr> <tr> <td style="padding: 2px;">A</td> <td style="padding: 2px;">JP, 9-255732, A (日本メクトロン株式会社) 30. 9 月. 1997 (30. 09. 97), 特許請求の範囲、第[0015]段落 (ファミリーなし)</td> <td style="text-align: center; padding: 2px;">1-6</td> </tr> </tbody> </table>				引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号	A	JP, 8-157538, A (ダイキン工業株式会社) 18. 6 月. 1996 (18. 06. 96), 特許請求の範囲、第[0012]段落 (ファミリーなし)	1-6	A	JP, 9-255732, A (日本メクトロン株式会社) 30. 9 月. 1997 (30. 09. 97), 特許請求の範囲、第[0015]段落 (ファミリーなし)	1-6
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号										
A	JP, 8-157538, A (ダイキン工業株式会社) 18. 6 月. 1996 (18. 06. 96), 特許請求の範囲、第[0012]段落 (ファミリーなし)	1-6										
A	JP, 9-255732, A (日本メクトロン株式会社) 30. 9 月. 1997 (30. 09. 97), 特許請求の範囲、第[0015]段落 (ファミリーなし)	1-6										
<input checked="" type="checkbox"/> C欄の続きにも文献が列挙されている。		<input type="checkbox"/> パテントファミリーに関する別紙を参照。										
<p>* 引用文献のカテゴリー</p> <p>「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの      「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの      「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)      「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献      「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願</p> <p>の日の後に公表された文献      「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原義又は理論の理解のために引用するもの      「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの      「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当事者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの      「&amp;」同一パテントファミリー文献</p>												
国際調査を完了した日 08.11.00		国際調査報告の発送日 21.11.00										
国際調査機関の名称及びあて先 日本国特許庁 (ISA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号		特許庁審査官 (権限のある職員) 藤本 保 印 4 J 9552 電話番号 03-3681-1101 内線 3495										

国際調査報告		国際出願番号 PCT/JP00/05780
C(続き) .		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	WO, 9515995, A1 (DU PONT DE NEMOURS & CO E 1) 15. 6月. 1995 (15. 06. 95), 特許請求の範囲 & JP, 07-196878, A, 特許請求の範囲 & EP, 733085, A1	1-6
A	US, 5656697, A (AUSIMONT SPA) 12. 8月. 1997 (12. 08. 97), 特許請求の範囲 & JP, 09-118797, A, 特許請求の範囲 & EP, 761735, A1	1-6

様式PCT/ISA/210(第2ページの続き) (1998年7月)

---

(注) この公表は、国際事務局（W I P O）により国際公開された公報を基に作成したものである。

なおこの公表に係る日本語特許出願（日本語実用新案登録出願）の国際公開の効果は、特許法第184条の10第1項（実用新案法第48条の13第2項）により生ずるものであり、本掲載とは関係ありません。